

Best Available Copy

Family list

1 family member for:

JP2005251587

Derived from 1 application.

1 ORGANIC EL DEVICE

Publication info: **JP2005251587 A** - 2005-09-15

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Best Available Copy

Best Available Copy

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

08503327 **Image available**

ORGANIC EL DEVICE

PUB. NO.: **2005-251587** [JP 2005251587 A]

PUBLISHED: September 15, 2005 (20050915)

INVENTOR(s): MORI MASAMI

APPLICANT(s): TDK CORP

APPL. NO.: 2004-061226 [JP 200461226]

FILED: March 04, 2004 (20040304)

INTL CLASS: H05B-033/22; H05B-033/14

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL device wherein electron injection efficiency from an electron injection electrode to an organic luminescent layer is fully improved, and which has excellent light emitting efficiency.

SOLUTION: This organic EL device is provided with the organic luminescent layer 10 between a hole injection electrode 1 and the electron injection electrode 2 facing each other, a first inorganic layer 12 containing transition metal oxide formed on a surface on the side of the electron injection electrode 2 of the organic luminescent layer 10, and a second inorganic layer 14 containing an alkali metal or an alkaline earth metal formed on a surface on the side of the electron injection electrode 2 of the first inorganic layer 12.

COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCIPI

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-251587

(P2005-251587A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int. Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/14

F I

H05B 33/22

A

H05B 33/14

A

デーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-61226 (P2004-61226)

(22) 出願日 平成16年3月4日 (2004.3.4)

(71) 出願人 000003067

T D K株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100092657

弁理士 寺崎 史朗

(74) 代理人 100108213

弁理士 阿部 豊隆

(72) 発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T

D K株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 DB03

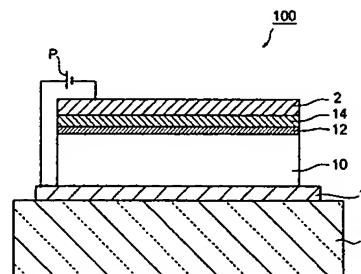
(54) 【発明の名称】 有機E L素子

(57) 【要約】

【課題】 電子注入電極から有機発光層への電子注入効率が十分に向上されており、優れた発光効率を有する有機E L素子を提供すること。

【解決手段】 対向するホール注入電極1と電子注入電極2との間に有機発光層10を備え、有機発光層10の電子注入電極2側の面上に、遷移金属酸化物を含有する第1無機層12が形成されており、第1無機層12の電子注入電極2側の面上に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する第2無機層14が形成されていることを特徴とする有機E L素子。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

対向するホール注入電極と電子注入電極との間に有機発光層を備え、
前記有機発光層の前記電子注入電極側の面上に、遷移金属酸化物を含有する第1無機層が形成されており、

前記第1無機層の前記電子注入電極側の面上に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する第2無機層が形成されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】

前記有機発光層が、炭化水素化合物を含有する層であることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】

前記遷移金属酸化物が、Mo、Nb、W、Ta、Y、Cr、Re、Co、V及びMnからなる群より選択される少なくとも一種の金属の酸化物であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機EL素子。

【請求項4】

前記第2無機層が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる層であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の有機EL素子。

【請求項5】

前記第2無機層が、遷移金属酸化物を更に含有する層であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス、電界発光）素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機ELディスプレイ等に用いられる有機EL素子は、例えば、蛍光性有機化合物や燐光性有機化合物等の発光性有機化合物を含む発光層を、ホール（正孔）注入電極（陽極）及び電子注入電極（陰極）で挟んだ構成を有するものであり、この発光性有機化合物に上記電極から電界を印加することにより励起・発光させる素子である。このような有機EL素子は、無機EL素子と比較して、駆動方法が簡便で低駆動電圧であることに加え、輝度や発光効率（量子収率）等の素子特性において優れており、現在実用化の段階を迎えつつある。

【0003】

この有機EL素子においては、発光効率を向上させる目的で、電極から発光層へホール正孔又は電子を効率よく注入輸送するための注入層や輸送層といった機能層が、電極と発光層との間に設けられている。そして、このような発光層へのホール又は電子の注入輸送を効率化するための機能層に関し、有機EL素子の発光効率の更なる向上を実現するための様々な研究がなされている。これらの研究の中で、電子注入電極から発光層への電子注入（輸送）効率を向上させる方法として、例えば特許文献1では、発光層と電子注入電極との間に絶縁性の金属酸化物を挿入することが提案されている。また、特許文献2では、発光層と電子注入電極との間に無機電子輸送層を挿入することが提案されている。

【特許文献1】特開平5-3080号公報

【特許文献2】特開平11-149985号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1及び2に記載された発明のように、発光層と電子注入電極との間に金属酸化物や無機電子輸送層を挿入しただけでは、電子注入電極から発光層へ

10

20

30

40

50

の電子注入効率を向上させ、有機EL素子の発光効率を向上させる効果が必ずしも十分なものではないことを本発明者は見出した。

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、電子注入電極から有機発光層への電子注入効率が十分に向上されており、優れた発光効率を有する有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、有機発光層と電子注入電極との間に2つの無機層を備える有機EL素子であれば、上記目的を達成可能であることを 10
見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、対向するホール注入電極と電子注入電極との間に有機発光層を備え、有機発光層の電子注入電極側の面上に、遷移金属酸化物を含有する第1無機層が形成されており、第1無機層の電子注入電極側の面上に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する第2無機層が形成されていることを特徴とする有機EL素子を提供する。

【 0 0 0 8 】

ここで、有機発光層の電子注入電極側の面上に形成されている第1無機層の状態は特に制限されず、例えば、有機発光層の電子注入電極側の面の全体を覆うように形成された状態であってもよく、有機発光層の電子注入電極側の面を部分的に覆うように島状に形成され 20
た状態であってもよい。また、第2無機層の状態についても特に制限されず、例えば、第1無機層の電子注入電極側の面の全体を覆うように形成された状態であってもよく、第1無機層の電子注入電極側の面を部分的に覆うように島状に形成された状態であってもよい。

【 0 0 0 9 】

なお、第1無機層が島状に形成されている場合には、第2無機層は、第1無機層の電子注入電極側の面の全体を覆うとともに、第1無機層に覆われていない有機発光層の電子注入電極側の面を覆うように形成されていてもよい。また、第2無機層が電子注入電極に接して島状に形成されている場合には、第1無機層は、第2無機層の有機発光層側の面の全体を覆うとともに、第2無機層に覆われていない電子注入電極の有機発光層側の面を覆う 30
ように形成されていてもよい。更に、第1無機層と第2無機層との界面において、各層の構成材料が一部混ざった状態となってもよい。

【 0 0 1 0 】

上記構成を有する本発明の有機EL素子であれば、電子注入電極と有機発光層との間に、第1無機層及び第2無機層を備えていることにより、電子注入電極から有機発光層への電子注入効率を十分に向上することができ、優れた発光効率を得ることができる。

【 0 0 1 1 】

ここで、第2無機層に含有されるアルカリ金属及びアルカリ土類金属は、仕事関数が十分に低い金属であるため、電子注入障壁（電子を有機発光層に注入するのに必要なエネルギー障壁）を小さくすることができ、電子注入電極から有機発光層への電子注入効率を効 40
果的に向上させる役割を果たすと考えられる。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、第2無機層を電子注入電極と有機発光層との間に単独で形成した場合、必ずしも十分な発光効率を得られないことを本発明者は見出した。これは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属と有機発光層との界面で発光励起子の失活が起こっているためであると推察される。

【 0 0 1 3 】

ところが、第2無機層と有機発光層との間に、遷移金属酸化物を含有する第1無機層を形成することにより、発光励起子の失活を防止することができ、電子注入電極から有機発光層への電子注入効率を効果的に向上させることができ、その結果、優れた発光効率を得 50

ることができることを本発明者は見出した。また、遷移金属酸化物は、比抵抗がアルカリ金属及びアルカリ土類金属に比べて高いことから、ホール（正孔）障壁の役割を果たすと考えられ、電子とホールとの再結合性を高めることで発光効率の向上に寄与することができる。

【0014】

更に、遷移金属酸化物は、遷移金属の価数が容易に変化することから、発光層との界面でより安定して電子注入が行われ得る状態となるように結合状態が変化しているものと推察される。そして、これにより遷移金属酸化物と発光層との界面における双極子モーメントが、電子注入効率が向上する方向に変化し、この双極子モーメントの変化に起因して遷移金属酸化物と有機発光層との界面での仕事関数の平滑化が起こり、電子注入障壁が小さく 10 くなって十分な電子注入効率が得られ、優れた発光効率を得られるものと推察される。

【0015】

以上のような理由により、本発明の有機EL素子は、優れた発光効率を得られるものと本発明者は推察する。

【0016】

また、上記有機EL素子において、有機発光層が、炭化水素化合物を含有する層であることが好ましい。

【0017】

これにより、有機発光層と遷移金属酸化物との界面での双極子モーメントの変化が起こりやすく、電子注入効率が向上し、優れた発光効率を得ることができる。 20

【0018】

なお、上記特許文献2においては、有機発光層上にフッ化物層、無機電子輸送層及び電子注入電極を順次積層した構成の有機EL素子についても記載されており、フッ化物層の挿入により電子注入性の向上が図られているが、特に有機発光層が炭化水素化合物を含有する層である場合には、フッ化物層から有機発光層への電子注入が十分に行われず、発光効率を向上させる効果が十分に得られないことを本発明者は見出した。

【0019】

これに対して、本発明の有機EL素子であれば、有機発光層が炭化水素化合物を含有する層又は炭化水素化合物からなる層であっても、上述したように優れた発光効率を得ることができる。 30

【0020】

更に、上記有機EL素子において、遷移金属酸化物が、Mo、Nb、W、Ta、Y、Cr、Re、Co、V及びMnからなる群より選択される少なくとも一種の金属の酸化物であることが好ましい。

【0021】

このような遷移金属酸化物は、遷移金属の価数がより容易に変化することから、有機発光層との界面における結合状態の変化が起こりやすく、それにより双極子モーメントを電子注入効率が向上する方向に変化させ、優れた発光効率を得ることができる。

【0022】

また、本発明の有機EL素子において、第2無機層は、アルカリ金属又はアルカリ土類 40 金属からなる層、或いは、遷移金属酸化物を更に含有する層であることが好ましい。

【0023】

第2無機層がアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる層であると、十分に低い仕事関数が得られるため、優れた電子注入効率が得られ、優れた発光効率を得ることができる。

【0024】

第2無機層が、遷移金属酸化物を更に含有する層であると、この遷移金属酸化物の存在によりアルカリ金属又はアルカリ土類金属を安定化することができるとともに、ホール障壁性が向上して、優れた発光効率を得ることができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、電子注入電極から有機発光層への電子注入効率が十分に向上されており、優れた発光効率を有する有機EL素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

10

【0027】

図1は、本発明に係る有機EL素子の第1実施形態（単層型有機EL）を示す模式断面図である。図1に示す有機EL素子100は、互いに対向して配置されているホール注入電極（陽極）1及び電子注入電極（陰極）2により、有機発光層10が挟持された構造を有している。また、ホール注入電極1は基板4上に形成されている。更に、有機発光層10上には遷移金属酸化物を含有する第1無機層12が形成されており、第1無機層12上にはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する第2無機層14が形成されている。

【0028】

このような構成を有する本実施形態の有機EL素子は、有機発光層10、第1無機層12、第2無機層14及び電子注入電極2が順次積層された構成を有することにより、電子注入電極2から有機発光層10への電子注入が効率的に行われ、優れた発光効率を得ることができる。

20

【0029】

以下、本実施形態の有機EL素子を構成する各層について詳細に説明する。

【0030】

（基板）

基板4の構成材料は、従来の有機EL素子の基板として用いられているものであれば、特に限定されない。したがって、そのような基板4としては、ガラス、石英等の非晶質基板、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InP等の結晶基板、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pd、SUS等の金属基板等を挙げることができる。また、結晶質又は非晶質のセラミック、金属、有機物等の薄膜を所定基板上に形成したものを用いてもよい。

30

【0031】

また、この基板4に色フィルター膜若しくは蛍光性物質を含む色変換膜（蛍光変換フィルター膜）、或いは誘電体反射膜を用いて発光色を調整してもよい。

【0032】

色フィルター膜としては、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いることができ、有機EL素子100の発光色に合わせてカラーフィルターの特性を調整することにより、取り出し効率若しくは色純度を最適化できる傾向にある。

【0033】

また、有機EL素子に用いられる構成材料が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いることにより、素子の耐光性・表示のコントラストを向上できる傾向にある。更に、誘電体多層膜のような光学薄膜をカラーフィルターの代わりに用いてもよい。

40

【0034】

蛍光変換フィルター膜は、有機EL素子からの発光を吸収し、そのフィルター膜中の蛍光体から光を放出させることにより、発光色の色変換を行うものである。その組成としては、バインダー及び蛍光材料、更には必要に応じて光吸収材料の三つから形成される。

【0035】

上記蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよいが、有機EL素子

50

100の発光波長域に吸収が強いと好ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、例えば、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物若しくはクマリン系化合物等を用いることができる。

【0036】

上記バインダーとしては、基本的に蛍光を消光しないような材料であれば特に限定されることなく用いることができ、それらのなかでも、フォトリソグラフィー若しくは印刷等で微細なパターンニングができるようなものであると好ましい。また、ITO、IZOの成膜時に損傷を受けないような材料であるとより好ましい。

【0037】

上記光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いると好ましい。また、この光吸収材料としては、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料であれば特に限定されることなく用いることができる。

【0038】

（ホール注入電極）

ホール注入電極（陽極）1の構成材料は、従来の有機EL素子に用いられているものであれば特に限定されない。その中でも、有機発光層10にホールを効率よく注入できる材料が好ましく、かかる観点からは仕事関数が4.5～5.5eVである材料が好ましい。

【0039】

また、本実施形態においては、基板4の側を光取り出し側とするので、有機EL素子の発光波長領域である波長400～700nmにおける透過率、特にRGB各色の波長におけるホール注入電極1の透過率は、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。ホール注入電極1の透過率が50%未満であると、有機発光層10からの発光が減衰されて画像表示に必要な輝度が得られにくくなる傾向がある。

【0040】

光透過率の高いホール注入電極1は、各種酸化物で構成される透明導電膜を用いて構成することができる。かかる材料としては、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）等が好ましく、中でも、ITOは、面内の比抵抗が均一な薄膜が容易に得られる点で特に好ましい。ITO中の In_2O_3 に対する SnO_2 の比は、1～20重量%が好ましく、5～12重量%がより好ましい。また、IZO中の In_2O_3 に対する ZnO の比は12～32重量%が好ましい。上記材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの材料は結晶であってもよく非結晶であってもよい。

【0041】

なお、ホール注入電極1を構成する酸化物の組成は化学量論組成から多少偏倚していてもよく、この偏倚等により、ホール係数測定装置等を用いた電氣的評価について、キャリア密度が $1.0 \times 10^{18} \sim 1.0 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 、移動度が $1 \sim 200 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 程度となると好ましい。

【0042】

また、ITO電極等の透明電極を形成する工程における成膜条件若しくは成膜後の熱処理履歴等に依存して、透明電極自体が駆動履歴若しくは熱履歴に対して不安定になる場合がある。この不安定性を評価する方法の一つとして、100℃程度の熱処理前後で上記キャリア密度及び移動度を測定し、その変化割合を調べる方法がある。その結果、熱処理前後での変化割合が大きなものは不安定な膜質を有すると推定することができる。このような方法により、熱的に不安定な膜質であると評価された透明電極材料をホール注入電極1の主成分材料として用いる場合、本発明の効果を一層発揮することが可能となる。

【0043】

また、ホール注入電極1に酸化シリコン(SiO_2)等の透明な誘電体を添加することにより、ホール注入電極1の仕事関数を調整することができる。例えば、ITOに対して0.5~10mol%程度の SiO_2 を添加することによりITOの仕事関数を増大させ、ホール注入電極1の仕事関数を上述の好ましい範囲内とすることができる。

【0044】

ホール注入電極1の膜厚は、上述の光透過率を考慮して決定することが好ましい。例えば酸化物透明導電膜を用いる場合、その膜厚は、好ましくは50~500nm、より好ましくは50~300nmである。ホール注入電極1の膜厚が500nmを超えると、光透過率が不十分となると共に、基板4からのホール注入電極1の剥離が発生する場合がある。また、膜厚の減少に伴い光透過性は向上するが、膜厚が50nm未満の場合、抵抗値が高くなり、有機発光層10等へのホール注入効率が低下すると共に膜の強度が低下してしまう。

【0045】

(有機発光層)

有機発光層10の構成材料としては、電子とホールとの再結合により励起子が生成し、その励起子がエネルギーを放出して基底状態に戻る際に発光するような有機化合物であれば、特に限定されることなく用いることができる。

【0046】

具体的には、例えば、アルミニウム錯体、ベリリウム錯体、亜鉛錯体、イリジウム錯体若しくは希土類金属錯体等の有機金属錯体化合物、アントラセン、ナフタセン、ベンゾフルオランテン、ナフトフルオランテン、スチリルアミン若しくはテトラアリールジアミン又はこれらの誘導体、ペリレン、キナクリドン、クマリン、DCM若しくはDCJTBNなどの低分子有機化合物、或いは、ポリアセチレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体若しくはポリチオフェン誘導体等の π 共役系ポリマー、又は、ポリビニル化合物、ポリスチレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアクリレート誘導体若しくはポリメタクリレート誘導体等の非 π 共役系の側鎖型ポリマー若しくは主鎖型ポリマー等に色素を含有させたものなどの高分子有機化合物などを挙げることができる。

【0047】

これらのなかで、高発光効率及び長寿命の有機EL素子を得る観点から、アルミニウム錯体、ベリリウム錯体、亜鉛錯体、イリジウム錯体若しくは希土類金属錯体等の有機金属錯体化合物、アントラセン、ナフタセン、ベンゾフルオランテン、ナフトフルオランテン、スチリルアミン若しくはテトラアリールジアミン又はこれらの誘導体、ペリレン、キナクリドン、クマリン、DCM若しくはDCJTBNなどの低分子有機化合物を用いると好ましい。

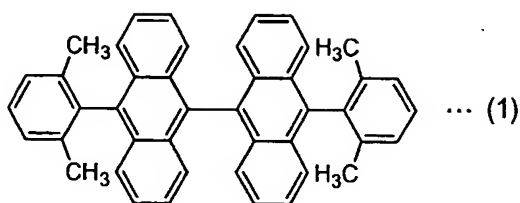
【0048】

更には、赤色の色純度が比較的高く、発光効率も比較的高い発光を得るためには、ジインデノペリレン若しくはその誘導体を用いると好ましい。また、青色の色純度が比較的高く、発光効率も比較的高い発光を得るためには、上述した赤色の発光を得るための好ましい化合物を除いたジフェニルベンゾフルオランテン若しくはその誘導体を用いると好ましい。更に、黄色若しくは橙色の色純度が比較的高く、発光効率も比較的高い発光を得るためには、ルブレン若しくはその誘導体を用いると好ましい。そして、緑色の色純度が比較的高く、発光効率も比較的高い発光を得るためには、上記各色を得るための好ましい化合物を除いたジフェニルナフタセン若しくはその誘導体を用いると好ましい。

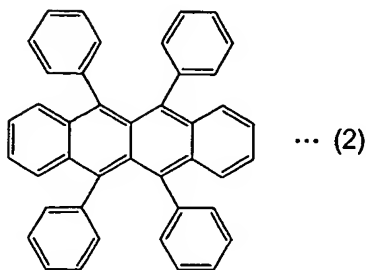
【0049】

また、第1無機層12からの電子注入効率をより向上し、より優れた発光効率を得るためには、炭化水素化合物を用いることが好ましい。この炭化水素化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物及び下記式(2)で表される化合物等が挙げられる。

【化 1】



【化 2】



10

【 0 0 5 0 】

また、有機発光層 10 は、上記構成材料のうち、成膜の容易さ、ホール及び電子の注入 20
され易さ並びに励起子の後述するドーパント材料への励起エネルギーの移動性等の観点から
選択されるホール材料を母材とし、ホール材料からのエネルギーの受け取りやすさ及び
発光能力の高さ等の観点から選択されるドーパント材料を、上記ホール材料中に分散させ
るようにすると、一層優れた発光効率を得ることができる傾向にあるので、より好ましい

【 0 0 5 1 】

更に、有機発光層 10 に含有されるドーパント材料の濃度が、有機発光層 10 の膜厚方 30
向の全体に亘って略一定であると好ましい。このような有機発光層 10 は、ムラのない発
光を実現することができ、それにより発光効率及び耐久性を向上させることができる傾向
にあるので好ましい。

【 0 0 5 2 】

有機発光層 10 の膜厚は発光の均一性及び長寿命を得る観点から、10 ～ 200 nm で
であると好ましく、50 ～ 150 nm であるとより好ましい。

【 0 0 5 3 】

(第 1 無機層)

第 1 無機層 12 は、有機発光層 10 上に形成される、遷移金属酸化物を含有する層であ
る。

【 0 0 5 4 】

この第 1 無機層 12 の形成方法としては特に限定されないが、例えば、蒸着法、塗布法
等により形成することができる。なお、これらの形成方法の中でも、有機発光層 10 を損 40
傷しにくいことから、蒸着法を採用することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

蒸着法としては、例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ蒸着、クラスタイ
オンビーム蒸着等の物理蒸着法や、CVD 等の化学蒸着法を用いることができる。なお、
これらの中でも、抵抗加熱蒸着は、比較的容易に行うことができるとともに有機発光層 1
0 が損傷しにくいため特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

第 1 無機層 12 を構成する遷移金属酸化物としては特に制限されず、絶縁性、導電性を
問わず使用することができる。また、有機発光層 10 との界面における結合状態が電子注
入効率がより向上する方向へ変化する傾向があることから、Mo、Nb、W、Ta、Y、 50

Cr、Re、Co、V及びMnからなる群より選択される少なくとも一種の金属の酸化物が好ましく、酸化モリブデン(MoO₃)が特に好ましい。また、酸化モリブデン(MoO₃)は、蒸着が容易であり、取り扱いが容易である点からも好ましい。

【0057】

なお、これらの遷移金属酸化物の組成は、化学量論組成から多少偏倚していてもよい。また、これらの遷移金属酸化物は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0058】

このような遷移金属酸化物からなる第1無機層12の膜厚は、より十分な電子注入効率を得る観点から、0.1~10nmであることが好ましく、0.3~5nmであることがより好ましい。なお、第1無機層12の膜厚が0.1nm未満であると、膜厚の制御が困難となる傾向があり、膜厚が10nmを超えると、駆動電圧が上昇する傾向がある。

【0059】

(第2無機層)

第2無機層14は、第1無機層12上に形成される、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する層である。

【0060】

この第2無機層14の形成方法としては特に限定されないが、第1無機層12を形成する場合と同様に、蒸着法、塗布法等により形成することができる。なお、これらの形成方法の中でも、第1無機層12や有機発光層10を損傷しにくいことから、第1無機層12を形成する場合と同様に、蒸着法を採用することが好ましく、抵抗加熱蒸着を採用することが特に好ましい。

【0061】

第2無機層14は、構成材料としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する限りにおいては特に制限されないが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる層、或いは、遷移金属酸化物を更に含有する層であることが好ましい。

【0062】

第2無機層がアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる層であると、第2無機層14は十分に低い仕事関数が得られるため、優れた電子注入効率を得られ、優れた発光効率を得ることができる。

【0063】

また、第2無機層が遷移金属酸化物を更に含有する層であると、この遷移金属酸化物の存在によりアルカリ金属又はアルカリ土類金属を安定化することができるとともに、ホール障壁性が向上して、優れた発光効率を得ることができる。

【0064】

ここで、アルカリ金属又はアルカリ土類金属としては特に制限されないが、十分な電子注入効率を得るために、仕事関数が3eV以下のものを用いることが好ましい。具体的には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baを用いることが好ましく、安定した膜形成が容易に可能であることから、Liを用いることが特に好ましい。

【0065】

また、遷移金属酸化物としては特に制限されないが、第1無機層12に用いられる遷移金属酸化物と同様のものが好ましく用いられ、酸化モリブデン(MoO₃)が特に好ましく用いられる。

【0066】

このような構成を有する第2無機層14の膜厚は、より十分な電子注入効率を得る観点から、0.1~10nmであることが好ましく、0.3~5nmであることがより好ましい。なお、第2無機層14の膜厚が0.1nm未満であると、膜厚の制御が困難となる傾向があり、膜厚が10nmを超えると、デバイス(素子)特性が不安定になる傾向がある。

【0067】

更に、第1無機層12の膜厚に対する第2無機層14の膜厚の比（第2無機層14の膜厚／第1無機層12の膜厚）は、本発明の効果をより確実に得る観点から、0.1～8であることが好ましく、0.5～4であることがより好ましい。

【0068】

本発明の有機EL素子100は、上述した第1無機層12と第2無機層14とを同時に備えていることにより、電子注入電極2から有機発光層10への電子注入効率を十分に向上することができ、優れた発光効率を得ることができる。

【0069】

（電子注入電極）

電子注入電極（陰極）2の構成材料は、従来の有機EL素子において電子注入電極に用いられているものであれば特に限定されない。したがって、その構成材料として、金属材料、有機金属錯体若しくは金属塩等が挙げられ、有機発光層10へ効率的に且つ確実に電子を注入できるように、仕事関数が比較的低い材料を用いると好ましい。

【0070】

電子注入電極2を構成する金属材料の具体例としては、Li、Na、K若しくはCs等のアルカリ金属、或いは、Mg、Ca、Sr若しくはBa等のアルカリ土類金属が挙げられる。また、La、Ce、Eu、Sm、Yb、Y若しくはZr等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属と特性が近い金属を用いることもできる。更には、上記金属材料のほか、LiF若しくはCsI等のアルカリ金属ハロゲン化物等を挙げることもできる。

【0071】

電子注入電極2の膜厚は有機発光層10等への電子注入能力の点から、できるだけ薄い方が好ましく、具体的には、10nm以下が好ましく、1nm以下がより好ましい。

【0072】

なお、電子注入電極2上には補助電極を設けてもよい。これにより、有機発光層10への電子注入効率を向上させることができる傾向にあり、また、有機発光層10への水分又は有機溶媒の侵入を防止することができる傾向にある。補助電極の材料としては、仕事関数及び電荷注入能力に関する制限がないため、一般的な金属を用いることができるが、導電率が高く取り扱いが容易な金属を用いることが好ましい。また、特に電子注入電極2が有機材料を含む場合には、有機材料の種類や密着性等に応じて適宜選択することが好ましい。

【0073】

補助電極に用いられる材料としては、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd若しくはNi等が挙げられる。それらのなかでもAl若しくはAg等の低抵抗の金属を用いると電子注入効率を更に高めることができる傾向にあるので、より好ましい。また、TiN等の金属化合物を用いることにより一層高い封止性を得ることができる。これらの材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせてもよい。また、2種類以上の金属を用いる場合は合金として用いてもよい。このような補助電極は、例えば、真空蒸着法等によって形成可能である。

【0074】

次に、本実施形態の有機EL素子100の製造方法について、詳細に説明する。

【0075】

まず、用意した基板4上にスパッタリング法若しくは蒸着法などの方法により、ホール注入電極1を形成する。

【0076】

次いで、ホール注入電極1上に有機発光層10を形成する。この有機発光層10の形成方法は、有機発光層10の構成材料等に応じて、従来の方法を適宜選択して採用することができ、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法若しくは塗布法等を採用することができる。

【0077】

そして、有機発光層10上に第1無機層12を形成し、更に第2無機層14を形成する

。ここで、第1無機層12及び第2無機層14を形成する方法としては、先に説明したように、蒸着法、塗布法等を採用することができ、これらの形成方法の中でも、蒸着法を採用することが好ましく、抵抗加熱蒸着を採用することが特に好ましい。

【0078】

そして、第2無機層上に電子注入電極2を、例えば真空蒸着法などにより形成することによって、有機EL素子100が完成する。

【0079】

こうして得られた有機EL素子100は、電子注入電極2から有機発光層10への電子注入効率が十分に向上されており、優れた発光効率を得ることができる。

【0080】

以上、本発明の有機EL素子及びその製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、本発明の有機EL素子は、図2に示す本発明の第2実施形態の有機EL素子200のように、上述した有機EL素子100の基板4上に積層された各層の順番が逆になっていてもよい。すなわち、基板4上に電子注入電極2、第2無機層14、第1無機層12、有機発光層10及びホール注入電極1の順で積層されていてもよい。逆に積層することにより、基板とは反対側からの光取り出しが容易になる。この場合には、電子注入電極2が、第1実施形態において説明したホール注入電極1の光学的条件及び膜厚条件を満たすことが好ましい。また、この場合には、第2無機層14は電子注入電極2上に形成され、第1無機層12は第2無機層14上に形成されることとなる。

10

20

【0081】

図3は、本発明に係る有機EL素子の第3実施形態を示す模式断面図である。図3に示す有機EL素子300は、図1における有機EL素子100のホール注入電極1と有機発光層10との間にホール注入層16を設けた構造を有している。

【0082】

ホール注入層16の構成材料は、従来の有機EL素子においてホール注入層に用いられているものであれば特に限定されることはなく、アリアルアミン、フタロシアニン、ポリアニリン／有機酸、ポリチオフェン／ポリマー酸などの有機化合物材料、又は、ゲルマニウム若しくはシリコン等の金属若しくは半金属の酸化物などを用いることができる。これらのホール注入性材料は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0083】

このホール注入層16を備えることにより、有機EL素子300は、ホール注入電極1からのホールの注入を容易にし、ホールを安定に輸送し、更には有機発光層10からの電子を妨げることができる。それにより、有機EL素子300の発光効率が向上するとともに駆動電圧が全体的に低下する傾向にある。

【0084】

図4は、本発明に係る有機EL素子の第4実施形態を示す模式断面図である。図4に示す有機EL素子400は、図3における有機EL素子300のホール注入層16と有機発光層10との間にホール輸送層18を設けた構造を有している。

40

【0085】

ホール輸送層18の構成材料は、従来の有機EL素子においてホール輸送層に用いられているものであれば特に限定されることはなく、低分子材料、高分子材料のいずれのホール輸送性材料も使用可能である。ホール輸送性低分子材料としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などが挙げられる。また、ホール輸送性高分子材料としては、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)、ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸共重合体(PEDOT/PSS)、ポリアニリン／ポリスチレンスルホン酸共重合体(Pani/PSS)などが挙げられる。これらのホール輸送性材料は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

50

【 0 0 8 6 】

このような構造を有することにより、有機EL素子300におけるホールの移動度が向上し、キャリアの再結合確率が向上し、有機発光層10からホール輸送層18への電子の移動を抑制することができるので、発光効率が向上する傾向にある。

【 0 0 8 7 】

ホール注入層16及びホール輸送層18の好適な厚さは、いずれも1～100nmである。

【 0 0 8 8 】

更に、図示していないが、異なる構成材料（材料の種類、材料の含有割合）を含有する発光層を複数積層して設けてもよい。

【実施例】

10

【 0 0 8 9 】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 9 0 】

（実施例1）

まず、用意したガラス基板上に、ホール注入電極としてITOを100nmの膜厚に成膜し、パターニングした。

【 0 0 9 1 】

このホール注入電極上に、上記式（1）で表される化合物と上記一般式（2）で表される化合物とを、体積比97：3の割合で抵抗加熱蒸着により共蒸着し、100nmの膜厚を有する有機発光層を形成した。

【 0 0 9 2 】

次に、Taポートに酸化モリブデン粉末を載せ、これを有機発光層上に抵抗加熱蒸着し、0.4nmの膜厚を有する第1無機層を形成した。このとき、ヒータに流す電流は60Aとし、蒸着レートは0.01nm/秒とした。

【 0 0 9 3 】

次いで、抵抗加熱用アルミナコート付きTaポートにリチウムを載せ、これを第1無機層上に抵抗加熱蒸着し、1.6nmの膜厚を有する第2無機層を形成した。このとき、ヒータに流す電流は12Aとし、蒸着レートは0.05nm/秒とした。

30

【 0 0 9 4 】

そして、この第2無機層上にアルミニウムを抵抗加熱蒸着し、100nmの膜厚を有する電子注入電極を形成した。これにより、実施例1の有機EL素子を得た。なお、各層を形成する際の抵抗加熱蒸着は、全て系内圧力が 1×10^{-4} Paの条件で行った。

【 0 0 9 5 】

（実施例2）

第1無機層の膜厚を1.0nmとした以外は実施例1と同様にして、実施例2の有機EL素子を得た。

【 0 0 9 6 】

（実施例3）

40

第2無機層を、以下のように形成した以外は実施例1と同様にして、実施例3の有機EL素子を得た。すなわち、抵抗加熱用アルミナコート付きTaポートにリチウムと酸化モリブデンとを、体積比4：1の割合で載せ、これを第1無機層上に抵抗加熱蒸着により共蒸着（系内圧力： 1×10^{-4} Pa）し、2.0nmの膜厚となるように、第2無機層を形成した。

【 0 0 9 7 】

（比較例1）

第1無機層を形成しなかった以外は実施例1と同様にして、比較例1の有機EL素子を得た。

【 0 0 9 8 】

50

(比較例 2)

第 1 無機層の膜厚を 0.5 nm とし、第 2 無機層を形成しなかった以外は実施例 1 と同様に、比較例 2 の有機 EL 素子を得た。

【 0 0 9 9 】

(比較例 3)

第 1 無機層及び第 2 無機層を形成しなかった以外は実施例 1 と同様に、比較例 3 の有機 EL 素子を得た。

【 0 1 0 0 】

< 素子特性評価試験 >

上記のようにして得られた実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の有機 EL 素子を、Ar ガス 10 雰囲気中、105℃にて、所定時間保存した。そして、保存後の有機 EL 素子の 10 mA / cm² の定電流駆動をした時の発光輝度及び駆動電圧を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

【 表 1 】

	輝度 / cd・m ²	駆動電圧 / V
実施例 1	350	12.2
実施例 2	360	12.6
実施例 3	400	11.8
比較例 1	3	12.6
比較例 2	5	14.3
比較例 3	5	16.3

20

【 0 1 0 2 】

表 1 に示した結果から明らかなように、本発明の有機 EL 素子（実施例 1 ～ 3）は、比較例 1 ～ 3 の有機 EL 素子に比べて高い発光輝度が得られており、優れた発光効率を有していることが確認された。また、本発明の有機 EL 素子（実施例 1 ～ 3）は、駆動電圧が十分に低減されていることが確認された。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 3 】

【 図 1 】 本発明の第 1 実施形態に係る有機 EL 素子を示す模式断面図である。

【 図 2 】 本発明の第 2 実施形態に係る有機 EL 素子を示す模式断面図である。

【 図 3 】 本発明の第 3 実施形態に係る有機 EL 素子を示す模式断面図である。

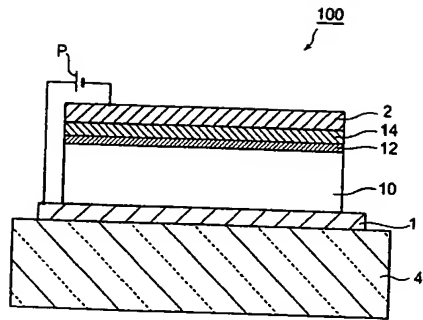
【 図 4 】 本発明の第 4 実施形態に係る有機 EL 素子を示す模式断面図である。

【 符号の説明 】

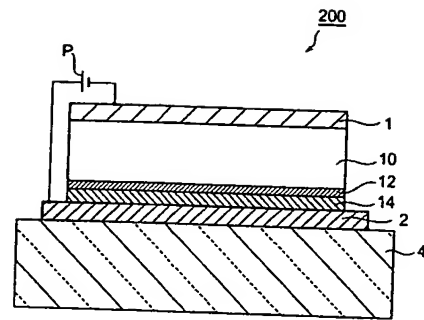
【 0 1 0 4 】

1 … ホール注入電極（陽極）、2 … 電子注入電極（陰極）、4 … 基板、10 … 有機発光層、12 … 第 1 無機層、14 … 第 2 無機層、16 … ホール注入層、18 … ホール輸送層、40 100 … 第 1 実施形態に係る有機 EL 素子、200 … 第 2 実施形態に係る有機 EL 素子、300 … 第 3 実施形態に係る有機 EL 素子、400 … 第 4 実施形態に係る有機 EL 素子、P … 電源。

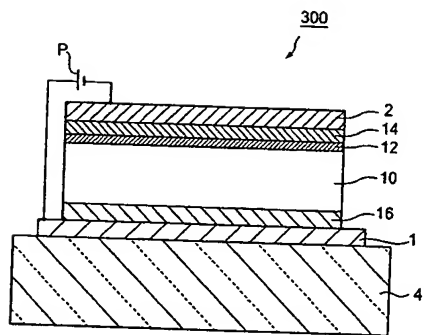
【 図 1 】



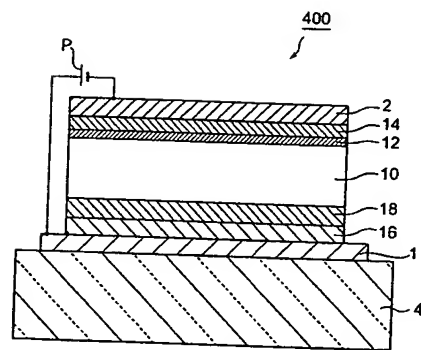
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)